

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06336401 A

(43) Date of publication of application: 06 . 12 . 94

(51) Int. Cl.

A01N 3/02  
 // C07H 15/04  
 C07H 15/18  
 C07H 15/20

*Suppl  
 5  
 12.11.94*

(21) Application number: 03146591

(22) Date of filing: 23 . 05 . 91

(71) Applicant: T HASEGAWA CO LTD KANEBO LTD

(72) Inventor: IWAMOTO MINORU  
 GOCHO SHINOBU  
 FUJITA AKIRA  
 WAKU MITSURU  
 HONDA TSUTOMU

(54) PLANT AROMA ENHANCER

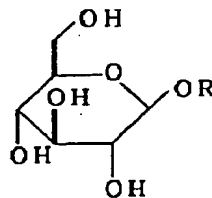
aroma enhancer to the soil of an open field, a house, a pot, etc., in which the plant is growing.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

PURPOSE: To obtain a plant aroma enhancer capable of durably enhancing the aroma of a plant, especially a cut flower and hopefully expected to be useful also as a freshness retaining agent for a cut flower.

CONSTITUTION: This plant aroma enhancer contains a perfume glycoside of the formula (R is an aliphatic alcohol residue, an aromatic alcohol residue or an alicyclic alcohol residue) and/or a water-soluble or dispersible perfume as the active component. The compound of the formula is synthesized, e.g. by reacting 1 pt.wt. glucose with 2 to 20 pts.wt. alcohol in the presence of 0.1 to 10 pts.wt. acid at -20 to 100°C for 0.5 to 24hr, removing the acid as necessary according to the neutralization method or the filtration method and recovering the excessive alcohol. In the case of a cut flower, enhancement of aroma is carried out recommendably only by immersing the cut edge of the cut flower in an aqueous solution of the aroma enhancer or an aqueous dispersion thereof so as to absorb it through the vessel of the cut flower. In the case of a plant except a cut flower, enhancement of aroma is carried out recommendably by applying a suitable amount of the





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 3 3 6 4 0 1

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 12 月 6 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

A01N 3/02

// C07H 15/04

15/18

15/20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9159-4H

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 3 - 1 4 6 5 9 1

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 5 月 2 3 日

(71) 出願人 0 0 0 2 1 4 5 3 7

長谷川香料株式会社

東京都中央区日本橋本町 4 丁目 4 番 1 4 号

(71) 出願人 0 0 0 0 0 9 5 2

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目 1 7 番 4 号

(72) 発明者 岩本 実

神奈川県川崎市中原区荻宿 3 3 5 長谷川  
香料株式会社川崎研究所内

(72) 発明者 牛腸 忍

神奈川県川崎市中原区荻宿 3 3 5 長谷川  
香料株式会社川崎研究所内

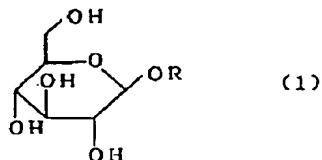
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 植物体の芳香増強剤

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコールからなるアルコール類とグルコースとの式

(1) の香料配糖体および／または水溶性もしくは分散性香料を有効成分として含有する植物体の芳香増強剤。



(R は脂肪族アルコール残基、芳香族アルコール残基もしくは脂環族アルコール残基を示す)

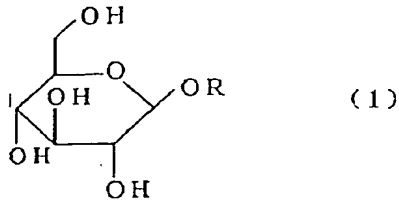
【効果】 適当量を、例えば切り花を生けた水中に添加すると、該芳香増強剤は、水揚げと同時に導管を通して植物体に吸収され、花もしくは葉から脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール、水溶性香料もしくは分散性香料の芳香を持続的に発散する。また、切り花の保存剤にもなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1)

【化 1】



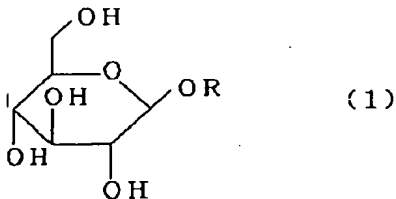
式中、Rは脂肪族アルコール残基、芳香族アルコール残基もしくは脂環族アルコール残基を示す、で表される香料配糖体および／または水溶性もしくは分散性香料を有効成分として含有することを特徴とする植物体の芳香増強剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、植物体、特に切り花の芳香を増強することのできる植物体の芳香増強剤に関する。更に詳しくは、本発明は、下記式 (1)

【化 2】



式中、Rは脂肪族アルコール残基、芳香族アルコール残基もしくは脂環族アルコール残基を示す、で表される香料配糖体および／または水溶性もしくは分散性香料を有効成分として含有することを特徴とする植物体の芳香増強剤に関する。

【0002】

【従来の技術】自然界には多くの糖誘導体が存在しているが、比較的シンプルな炭化水素鎖を有するアルキルグリコシド類は古くから知られていたが、グリコシル化反応を検討する際の対象物質とはなっても、素材として注目されることは余りなかった。ところが最近になって界面活性剤として多くの利点を有することが判明し、にわかに注目を浴びるようになり、その機能、性質、応用などの研究が盛んに行われるようになってきた。

【0003】一方各種の天然精油の香気成分である、例えばシス-3-ヘキセノール、リナロール、ターピネオール、ネロール、ゲラニオール、シトロネロール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、メントール、ボルネオール、オイゲノールなどのアルコール類も、各種植物体の葉、花あるいは根中で配糖体として存在することが明らかにされつつあり、その製造法、機能あるいは応用などの開発が行われている。例えば、メントール配糖体の製造法 (特開昭 48-32846 号公報)、メントール配糖体の薄荷香味などの発現方法 (特

開昭 48-33069 号公報)、ターピニルグルコサイドの医薬としての利用 (特開昭 58-183697 号公報)、p-メンタン-3, 8-ジオール配糖体の製法、これを利用した蚊忌避剤 (特公平 1-213291 号公報) などの提案がある。一方水溶性もしくは分散性香料は、香粧品分野、食品分野の香気香味付与剤として古くからこの分野で使用されているものである。

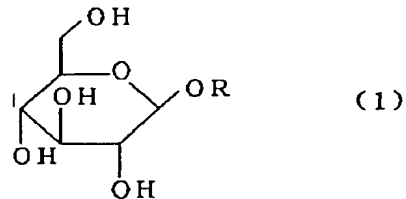
【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記式 (1) で表される香料配糖体および／または水溶性もしくは分散性香料を、植物体特に切り花の芳香の増強に利用された例はまだ知られていない。近年、切り花用植物の栽培は温室内で行われることが多くなり、温室で栽培された切り花の芳香は、路地栽培のものに較べ一般的に弱いと言われるようになり、路地栽培に匹敵する芳香を有する切り花が望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは植物体特に切り花の芳香を増強するために種々検討してきた。その結果、下記式 (1)

【化 3】



式中、Rは脂肪族アルコール残基、芳香族アルコール残基もしくは脂環族アルコール残基を示す、で表される香料配糖体および／または水溶性もしくは分散性香料の適当量を、切り花を生けた水中に添加することにより、水揚げと同時に香料配糖体および／または該香料が導管を通して植物体に吸収され、花もしくは葉からこれら香料類の芳香が持続的に発散されることを見出し、本発明を完成した。

【0006】従って、本発明は、植物体特に切り花の芳香を持続的に増強することができ、さらに切り花の保存剤としても期待のできる前記式 (1) の香料配糖体および／または水溶性もしくは分散性香料を有効成分とする植物体の芳香増強剤を提供するにある。尚、本発明でいう植物体とは、切り花はもとより、例えば路地、ハウス、植木鉢などで栽培される観葉植物である隠花植物あるいは花を鑑賞する顕花植物などを包含するものである。

【0007】本発明に使用される芳香増強剤に包含される前記式 (1) の香料配糖体において、Rのアルコール残基を含むアルコールの例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、イソブチルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、



3-メチル-1-ペンタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、ウンデシルアルコール、シス-3-ヘキセノール、6-ノネン-1-オール、2, 6-ノナジエン-1-オール、ホモシトロネロール、ホモゲラニオール、ロジノール、ゲラニオール、シトロネロール、ネロール、リナロール、テトラヒドロリナロール、ミルセノール、ジヒドロミルセノール、ラバンジュロール、ヒドロキシシトロネロール、ムゴールのごとき脂肪族アルコール類；メントール、テルピネオール、ビペリトール、ベリルアルコール、カルベオール、ミルテノール、フェンチルアルコール、ファルネソール、ネロリドール、ラバンジュロール、サンタロール、セドロール、パチュリアルアルコールなどのごとき脂環族アルコール類；ベンジルアルコール、クミナルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、シンナミルアルコール、 $\alpha$ -アミルシンナミルアルコール、アニスアルコール、バニリルアルコール、ピペロニルアルコール、オイゲノール、イソオイゲノールなどのごとき芳香族アルコール類が挙げられる。

【0008】これらの香料配糖体の製造は、公知の方法で容易に合成することができる。例えばグルコース1重量部に対して約2～約20重量部の上記アルコール類とを約0.1～約10重量部の塩酸、硫酸、酸性イオン交換樹脂などの酸類の存在下に、約-20℃～約100℃程度の温度範囲で約0.5～約24時間反応し、必要に応じて酸を中和または濾過により除き、過剰のアルコール類を回収することにより容易に合成できる。更に、カラムクロマトなどの手段を用いてこれらの配糖体を精製することもできる。この他、従来公知のKoenigs-Knorr反応を用いることにより、合成することも可能である〔Chem. Ber., 34, 957 (1901)〕。

【0009】また本発明に使用される芳香増強剤に包含される水溶性香料もしくは分散性香料としては、例えば公知の天然香料、天然精油あるいは合成香料（例えば、香料化学総覧1、2 奥田治著広川書店発行あるいはPerfum and Flavor Chemicals, Steffen Arctander著参照）の一種もしくは二種以上を、多量のエタノール、グリセリン、プロピレングリコール、カルビトール、ダイアセチン、トリアセチン、ソルビットなどのアルコールおよび多価アルコールに溶解して作られる水溶性香料；該香料の一種もしくは二種以上を、しよ糖脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アラビアガム、トラガントガム、メチルセルロース、カゼイン、大豆レシチン、卵黄レシチン、でん粉、アルギン酸ナトリウム、ローカストビーンガム、グァーガム、カラギーナン、ソルビット、プロピレングリコール、グリセリン、キサンタンガ

ム、ベクチン、セルロース誘導体、でん粉誘導体、サイクロデキストリン、デキストリン、ポリグリセリン脂肪酸エステル、サポニン、しよ糖液などの乳化剤、乳化安定剤もしくは界面活性剤の適量を適宜組み合わせ用いて乳化物とした分散性香料が挙げられる。

【0010】更に、所望により上述の水溶性香料あるいは分散性香料に適当な賦形剤、例えばデキストリン、澱粉、加工澱粉などを加えて、例えば噴霧乾燥、真空乾燥などの手段により乾燥して粉末化した水溶性粉末香料を挙げることもできる。

【0011】上記の水溶性香料を製造するには、公知の一般的な方法で製造されるが、例えば一般的な製法としては、過剰のアルコールもしくは多価アルコールに例えば、上記香料の二種以上からなる調合香料あるいは天然精油などを溶解して製造される。この場合、アルコール類は、通常水で希釈しその溶解度をコントロールして行われる。アルコールの濃度はその目的に応じて適宜選択して行えばよい。

【0012】また、上記の分散性香料を製造する一般的な方法としては、例えば上記の天然香料、天然精油あるいは合成香料の二種以上から製造される調合香料を上述の例えば、アラビアガム、サイクロデキストリンなどの乳化剤を必要量の水に溶解し、前記調合香料の中に加える。この混合溶液に上述の例えば、プロピレングリコール、ソルビット（70%水溶液）、グリセリンなどの乳化安定剤を加えて、コロイドミルあるいはホモゲナイザーで均質化させて製造される。

【0013】植物体の芳香増強方法は、例えば切り花の場合を例にとると切り花の切り口を本発明の芳香増強剤の水溶液もしくは分散液に浸漬して、切り花の導管を通して吸収させるだけでよく、特別な処理をなんら必要としないので容易に実施することができる。本発明による切り花の芳香増強の代表的な例として、芳香増強剤の水溶液もしくは分散液に浸漬したままで芳香を増強させる方法と一定時間浸漬することによりその後の芳香を増強する方法とが挙げられる。前者としては、例えば店舗においてバケツなどの容器に切り花を差して販売する場合や、家庭や展覧会などで花器に切り花を生けておく場合のような後処理があり、後者としては例えば花の収穫後に生産者が一定時間芳香増強剤処理を行い、その後出荷する前処理がある。このように本発明は多くの場面で利用できる。

【0014】切り花以外の植物体の芳香増強方法としては、例えば植物を植え付けしている路地、ハウス、植木鉢などの土壤中に適量の芳香増強剤を散布すればよい。散布された芳香増強剤は植物体の毛根を通して植物体に吸収され、花もしくは葉から該増強剤の芳香が持続的に発散される。

【0015】前記芳香増強剤に包含される前記式(1)の香料配糖体は、水に対して溶解性が高いので通常その



ままの形態で使用される。該香料配糖体は、所望により適当な界面活性剤やエタノールなどの極性溶媒を含有させることもできる。界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ベタイン型、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、しょ糖脂肪酸エステルなどが挙げられる。

【0016】一方、芳香増強剤に包含される水溶性香料もしくは分散性香料、所望により水溶性粉末香料も、そのままの形態で水に分散させて使用されるが、必要により前記香料配糖体と同じく界面活性剤やエタノールを含有させて実施することもできる。さらに、本発明の芳香増強剤の水溶液もしくは分散液に、従来から使用されている窒素、リン酸、カリウム、しょ糖、ビタミンCなどの栄養源、鉄、亜鉛、マンガン、銅、ほう素などの微量栄養素分、B-ナイン、ベンジルアデニン、ブラシノライドなどの植物生長調節剤などを混合することもできる。

【0017】本発明の芳香増強剤の水溶液もしくは分散液の濃度は、対象となる植物体の種類など様々な条件によって変化し一概には規定できないが、一般的には約0.01~約1000ppm、好ましくは約0.2ppm~約500ppmの範囲である。本発明の対象となる植物体としては、菊、バラ、チューリップ、ユリ、カーネーション、ラン、ストック、スイートピー、フリージアなどが挙げられるが、これらの植物体に限定されるものではない。

【0018】尚、本発明の芳香増強剤に包含される香料配糖体、水溶性香料、分散性香料はそれぞれ単独で芳香増強剤として使用でき、またこれらを適宜に配合して種々の芳香を有する芳香増強剤としても使用することができることは言うまでもない。次に実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

【0019】

【実施例1】

エチルグルコシドの合成。D-グルコース2gに、95°未変性エタノール1000mlおよび硫酸0.5mlを加え4時間還流した。この溶液を蒸留水300mlで希釈し、炭酸バリウムで中和した後、濾過により過剰の炭酸バリウムを除去した。この濾液をカラムにかけた後、蒸発濃縮を行い、D-エチルグルコースを得た。

【0020】

【実施例2】

シス-3-ヘキセニルグルコシドの合成。D-グルコース1重量部、シス-3-ヘキセノール6重量部、強酸性イオン交換樹脂0.2重量部を仕込み、80~85℃で8時間反応する。反応液を冷却した後セラライト濾過し、母液より過剰のシス-3-ヘキセノールを減圧下に回収

する。得られた粗生成物に3倍量の水を加えた後、トルエンで洗浄し、不純物を除去する。トルエンを回収して粗製のシス-3-ヘキセニルグルコシドを得る（収率：63.5%）。

【0021】

【実施例3】

グラニルグルコシドの合成。グラニオール0.5モルとパーアセトブROMグルコース0.5モルとをエーテル100ml中で炭酸銀0.5モルの存在下に室温で、一昼夜攪拌反応する。反応終了後、濾過しエーテルを回収した後、得られたグラニルテトラ-O-アセチルグルコシドを室温下20%ナトリウムメトキシドのメタノール・テトラヒドロフラン溶液中で2時間反応させる。反応生成物を濾過、濃縮、カラムクロマトなどの処理に供することにより、精製されたグラニルグルコシドが得られた（収率：23%）。

【0022】

【実施例4】

メンチルグルコシドの合成。1-メントール10gとアセトブROMグルコース20gを混合し、加熱溶解せしめて、乾燥炭酸銀5gを加えて、塩化カルシウム管を付けた冷却器を取り付けて、攪拌下に1時間反応させる。生成物をエーテルで抽出し、常法により溶媒を除去して粗生成物を得る。これをエタノールで再結晶して精製された1-メンチルアセチルグルコシド15gを得た。このグルコシドを弱アルカリで常法により加水分解し、結晶化させることにより、1-メンチルグルコシド9.75g得た（収率：49%）。

【0023】

【実施例5】

各種グルコシドの合成。実施例1のエタノールの代わりにイソアミルアルコール、ウンデシルアルコール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、バニリルアルコールを用いた以外は実施例1の方法と同様にして、対応するイソアミルグルコシド、ウンデシルグルコシド、ベンジルグルコシド、シンナミルグルコシド、バニリルグルコシドを合成した。

【0024】

【実施例6】

各種グルコシドの合成。実施例2のシス-3-ヘキセノールの代わりに6-ノネン-1-オール、シトロネロール、テルピネオール、β-フェニルエチルアルコール、アニスアルコール、オイゲノールを用いた以外は実施例2の方法と同様にして、対応する6-ノネニルグルコシド、シトロネリルグルコシド、テルピネリルグルコシド、β-フェニルエチルグルコシド、アニシルグルコシド、オイゲニルグルコシドをそれぞれ合成した。

【0025】

【実施例7】

各種グルコシドの合成。実施例3のグラニオールの代わ



りにネロール、リナロール、ミルセノール、ベリルアルコール、ファルネソール、サンタロール、セドロールを用いた以外は実施例 3 の方法と同様にして、対応するネリルグルコシド、リナリルグルコシド、ミルセニルグルコシド、ベリルグルコシド、ファルネシルグルコシド、サンタリルグルコシド、セドリルグルコシドをそれぞれ合成した。

【 0 0 2 6 】

【実施例 8】

分散性香料の調製

バラ精油 1 0 0 g、3 0 % アラビアガム水溶液 7 0 0 g、グリセリン 2 0 0 g の混合溶液を撹拌乳化して予備乳化を行った。この予備乳化物をさらにコロイドミルにより微細粒子に乳化し、安定なバラ精油乳化物を得た。この乳化物は水に均一に溶解した。

【 0 0 2 7 】

【実施例 9】実施例 2 で得られたシス-3-ヘキセニルグルコシドの 0. 5 % 水溶液を調製し、この水溶液を花器に 3 0 0 m l 入れ、バラの切り花を 3 本生けた。一方コントロールとして、シス-3-ヘキセニルグルコシドの添加していない水を別の花器に 3 0 0 m l 入れ、バラの切り花を 3 本生けた。この両方の切り花から発散される香氣について、1 日後、2 日後、3 日後、4 日後、5 日後、6 日後における両方の切り花から発散される香氣の強弱について、1 0 人の専門パネラーにより官能テストを行った。

【 0 0 2 8 】その結果、専門パネラーの全員がシス-3-ヘキセニルグルコシド配糖体を添加した場合の方が、バラの切り花の香氣の中に強いグリーン感を有するシス-3-ヘキセノールの香氣を強く感じるとした。また、シス-3-ヘキセニルグリコシド配糖体を添加したバラの切り花は 6 日後においても完全に鮮度を保持していたが、一方の切り花は鮮度が落ちていた。

【 0 0 2 9 】一方、6 日後における切り花から発散される香氣を、ヘッドスペース法によりシス-3-ヘキセノールの含有量を分析して、それぞれを比較した。その結果、配糖体処理した切り花から放出されたシス-3-ヘキセノールの含有量は、コントロールの切り花と比較して 7 倍の値を示した。この結果からも明らかに配糖体処

理の効果が認められた。

【 0 0 3 0 】

【実施例 1 0】実施例 3、4、5、6、7 で得られた配糖体のうち、ゲラニルグルコシド、メンチルグルコシド、ベンジルグルコシド、シンナミルグルコシド、バニリルグルコシド、シトロネリルグルコシド、テルピネリルグルコシド、 $\beta$ -フェニルエチルグルコシド、オイゲニルグルコシド、リナリルグルコシド、ミルセニルグルコシド、サンタリルグルコシド、セドリルグルコシドについて、切り花をチューリップに代えたほかは実施例 9 と同様にパネルテストを行った。その結果、専門パネラーの全員がいずれも上記配糖体処理した切り花の方が、それぞれ相当するチューリップの切り花の香氣の中に対応するアルコール類であるゲラニオール、メントール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、バニリルアルコール、シトロネロール、テルピネオール、 $\beta$ -フェニルエチルアルコール、オイゲノール、リナロール、ミルセノール、サンタロール、セドロールの香氣を強く感じるとした。また、鮮度においても優れていた。

20 【 0 0 3 1 】

【実施例 1 1】実施例 2、4 および 6 で得られた配当体であるシス-3-ヘキセニルグルコシド、メンチルグルコシド、 $\beta$ -フェニルエチルグルコシドを 3 : 3 : 4 の割合で配合した配糖体の混合物を調製し、実施例 9 の方法に準じて菊の切り花についてパネルテストを行った。その結果、専門パネラーの全員が菊の切り花の葉の香氣の中にシス-3-ヘキセノール、メントールおよび $\beta$ -フェニルエチルアルコールからなる調合香料の香氣を強く感じるとした。

30 【 0 0 3 2 】

【発明の効果】本発明によれば、式 ( 1 ) で表される香料配糖体および/または水溶性もしくは分散性香料を有効成分として含有する植物体の芳香増強剤を、例えば切り花を生けた水中に添加することにより、切り花の花もしくは葉から脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール、水溶性香料もしくは分散性香料の芳香を持続的に発散でき、切り花の芳香増強剤として有用である。また、該増強剤は切り花の保存剤としても利用できる。

フロントページの続き

(72) 発明者 藤田 明  
神奈川県川崎市中原区荏宿 3 3 5 長谷川  
香料株式会社川崎研究所内

(72) 発明者 和久 充  
神奈川県川崎市中原区荏宿 3 3 5 長谷川  
香料株式会社川崎研究所内

(72) 発明者 本多 勉  
神奈川県川崎市中原区荏宿 3 3 5 長谷川  
香料株式会社川崎研究所内



(19)日本国特許庁 (JP) (12) 特 許 公 報 (B2) (11)特許番号

第2645763号

(45)発行日 平成9年(1997)8月25日

(24)登録日 平成9年(1997)5月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A O 1 G 7/00	6 0 4		A O 1 G 7/00 6 0 4	Z
A O 1 N 3/02			A O 1 N 3/02	
// C O 7 H 15/04			C O 7 H 15/04	A
15/18			15/18	
15/20			15/20	

請求項の数2 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-146591

(22)出願日 平成3年(1991)5月23日

(65)公開番号 特開平6-336401

(43)公開日 平成6年(1994)12月6日

(73)特許権者 000214537

長谷川香料株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号

(74)上記1名の代理人 弁理士 小林 正明

(73)特許権者 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 岩本 実

神奈川県川崎市中原区荏宿335 長谷川香料株式会社川崎研究所内

(72)発明者 牛腸 忍

神奈川県川崎市中原区荏宿335 長谷川香料株式会社川崎研究所内

(72)発明者 森田 明

神奈川県川崎市中原区荏宿335 長谷川香料株式会社川崎研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】植物体の芳香増強剤及び芳香増強方法

1

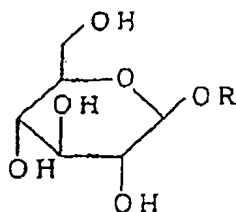
2

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 植物体内に吸収され、植物体内で分解することにより生成する香料類を植物体から発散する下記

式(1)

【化1】



(1)

【式中、Rは脂肪族アルコール残基、芳香族アルコール残基もしくは脂環族アルコール残基を示す。】で表される香料配糖体を有効成分として含有することを特徴とす

る植物体の芳香増強剤。

【請求項2】 下記式(1)

【化2】

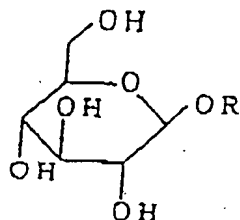


(2)

特許-02645763

3

4

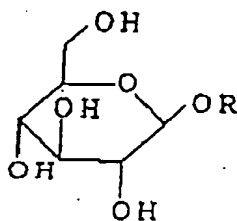


(1)

【式中、Rは脂肪族アルコール残基、芳香族アルコール残基もしくは脂環族アルコール残基を示す。】で表される香料配糖体を植物体内に吸収させ、植物体内で分解した香料配糖体から生成する香料類を植物体から発散せしめることを特徴とする植物体の芳香増強方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】



(1)

【式中、Rは脂肪族アルコール残基、芳香族アルコール残基もしくは脂環族アルコール残基を示す。】で表される香料配糖体を有効成分として含有することを特徴とする植物体の芳香増強剤、および植物体の芳香増強方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自然界には多くの糖誘導体が存在しているが、比較的シンプルな炭化水素鎖を有するアルキルグリコシド類は古くから知られていたが、グリコシル化反応を検討する際の対象物質とはなっても、素材として注目されることは余りなかった。ところが最近になって界面活性剤として多くの利点を有することが判明し、にわかに注目を浴びようになり、その機能、性質、応用などの研究が盛んに行われるようになってきた。

【0003】一方各種の天然精油の香気成分である、例えばシス-3-ヘキセノール、リナロール、タービネオール、ネロール、ゲラニオール、シトロネロール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、メントール、ボルネオール、オイゲノールなどのアルコール類も、各種植物体の葉、花あるいは根中で配糖体として存在することが明らかにされつつあり、その製造法、機能

10 【産業上の利用分野】本発明は、植物体、特に切り花の芳香を増強することのできる植物体の芳香増強剤および芳香増強方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、植物体内に吸収され、植物体内で分解することにより生成する香料類を発散する下記式(1)

【化3】

30 あるいは応用などの開発が行われている。例えば、メントール配糖体の製造法(特開昭48-32846号公報)、メントール配糖体の薄荷香味などの発現方法(特開昭48-33069号公報)、タービニルグルコサイドの医薬としての利用(特開昭58-183697号公報)、p-メンタン-3, 8-ジオール配糖体の製法、これを利用した蚊忌避剤(特公平1-213291号公報)などの提案がある。

【0004】しかしながら、前記式(1)で表される香料配糖体を、植物体特に切り花の芳香の増強に利用された例はまだ知られていない。近年、切り花用植物の栽培は温室で行われることが多くなり、温室で栽培された切り花の芳香は、露地栽培のものに較べ一般的に弱いと言われるようになり、露地栽培に匹敵する芳香を有する切り花が望まれている。

40 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは植物体特に切り花の芳香を増強するために種々検討してきた結果、下記式(1)

【化4】

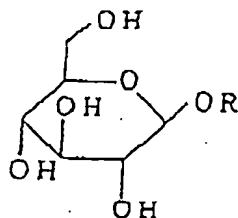


(3)

特許-02645763

5

6



(1)

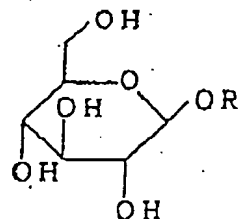
〔式中、Rは脂肪族アルコール残基、芳香族アルコール残基もしくは脂環族アルコール残基を示す。〕で表される香料配糖体の適量を、切り花を生けた水中に添加することにより、水揚げと同時に香料配糖体が導管を通して植物体に吸収され、花もしくは葉からこれら香料類の芳香が持続的に発散されることを見だし、本発明を完成した。本発明の目的は、植物体特に切り花の芳香を持続的に増強することができ、さらに切り花の保存剤とし

10 ても期待のできる植物体の芳香増強剤および芳香増強方法を提供するにある。

【0006】

〔課題を解決するための手段〕本発明は、植物体に吸収され、植物体内で分解することにより生成する香料類を発散する下記式(1)

〔化5〕



(1)

〔式中、Rは脂肪族アルコール残基、芳香族アルコール残基もしくは脂環族アルコール残基を示す。〕で表される香料配糖体を有効成分として含有することを特徴とする植物体の芳香増強剤を提供する。さらに本発明は、上記式(1)で表される香料配糖体を植物体内に吸収させ、植物体内で分解した香料配糖体から生成する香料類を植物体から発散せしめることを特徴とする植物体の芳香増強方法を提供する。

【0007】本発明の芳香増強剤に包含される前記式(1)の香料配糖体において、Rのアルコール残基を含むアルコールの例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、イソブチルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、3-メチル-1-ペンタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、ウンデシルアルコール、シス-3-ヘキセノール、6-ノネン-1-オール、2, 6-ノナジエン-1-オール、ホモシトロネロール、ホモグラニオール、ロジノール、グラニオール、シトロネロール、ネロール、リナロール、テトラヒドロリナロール、ミルセノール、ジヒドロミルセノール、ラバンジュロール、ヒドロキシシトロネロール、ムゴールのごとき脂肪族アルコール類；メントール、テルピネオール、ビペリトール、ペリルアルコール、カルベオール、ミルテノール、フェンチルアルコール、ファルネソール、ネオリドール、サン

クロール、セドロール、パチュリアルアルコールなどのごとき脂環族アルコール類；ベンジルアルコール、クミンアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、シンナミルアルコール、 $\alpha$ -アミルシンナミルアルコール、アニスアルコール、バニリルアルコール、ヒペロニルアルコール、オイゲノール、イソオイゲノールなどのごとき芳香族アルコール類が挙げられる。

【0008】これらアルコール類の配糖体のなかでも、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール等の配糖体は植物体内で代謝されやすく、ベンジルアルコールやフェニルエチルアルコールだけではなく、その代謝産物である酢酸ベンジル、酢酸フェニルエチル等を生成し、芳香をより深くする点で優れている。

40 【0009】また、オイゲノール、イソオイゲノール等は抗酸化力、抗菌力が強いので、これらの配糖体を含む芳香増強剤で処理された花は花持ちが特によく、しかもオイゲノール、イソオイゲノールは芳香のいき値が低いので、花の盛衰期間を通じて長く芳香を楽しむことができる点で優れている。

50 【0010】これらの香料配糖体の製造は、公知の方法で容易に合成することができる。例えばグルコース1重量部に対して約2〜約20重量部の上記アルコール類とを約0.1〜約10重量部の塩酸、硫酸、酸性イオン交換樹脂などの酸類の存在下に、約-20℃〜約100℃



(4)

特許-02645763

7

程度の温度範囲で約0.5〜約2.4時間反応し、必要に応じて酸を中和または濾過により除き、過剰のアルコール類を回収することにより容易に合成できる。更に、カラムクロマトなどの手段を用いてこれらの配糖体を精製することもできる。その他、従来公知のKoenigs-Knorr反応を用いることにより、合成することも可能である[Chem. Ber., 34957 (1901)]。

【0011】植物体の芳香増強方法は、例えば切り花の場合を例にとると切り花の切り口を本発明の芳香増強剤の水溶液もしくは分散液に浸漬して、切り花の導管を通して吸収させるだけでよく、特別な処理をなんら必要としないので容易に実施することができる。本発明による切り花の芳香増強の代表的な例として、芳香増強剤の水溶液もしくは分散液に浸漬したままで芳香を増強させる方法と一定時間浸漬することによりその後の芳香を増強する方法とが挙げられる。前者としては、例えば店舗においてバケツなどの容器に切り花を差して販売する場合や、家庭や展覧会などで花器に切り花を生けておく場合のような後処理があり、後者としては例えば花の収穫後に生産者が一定時間芳香増強剤処理を行い、その後出荷する前処理がある。このように本発明は多くの場面で利用できる。

【0012】切り花以外の植物体の芳香増強方法としては、例えば植物を植え付けしている路地、ハウス、植木鉢などの土壤中に適量の芳香増強剤を散布すればよい。散布された芳香増強剤は植物体の毛根を通して植物体に吸収され、花もしくは葉から該増強剤の芳香が持続的に発散される。

【0013】前記芳香増強剤に包含される前記式(1)の香料配糖体は、水に対して溶解性が高いので通常そのままの形態で使用される。該香料配糖体は、所望により適当な界面活性剤やエタノールなどの極性溶媒を含有させることもできる。界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ベタイン型、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ショ糖脂肪酸エステルなどが挙げられる。

【0014】本発明の芳香増強剤の水溶液もしくは分散液に、従来から使用されている窒素、リン酸、カリウム、ショ糖、ビタミンCなどの栄養源、鉄、亜鉛、マンガ、銅、ほう素などの微量栄養素、B-ナイン、ベンジルアデニン、ブラシノライドなどの植物生長調節剤などを混合することもできる。

【0015】本発明の芳香増強剤の水溶液もしくは分散液の濃度は、対象となる植物体の種類など様々な条件によって変化し一概には規定できないが、一般的には約0.01〜約1000ppm、好ましくは約0.2ppm

8

m〜約500ppmの範囲である。本発明の対象となる植物体としては、菊、バラ、チューリップ、ユリ、カーネーション、ラン、ストック、スイートピー、フリージアなどが挙げられるが、これらの植物体に限定されるものではない。

【0016】尚、本発明の芳香増強剤に包含される香料配糖体は、一般の水溶性香料、分散性香料などと適宜混合して種々の芳香を有する芳香増強剤としても使用することができることは言うまでもない。

10 【0017】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1 エチルグルコシドの合成。

D-グルコース2gに、95%未変性エタノール1000mlおよび硫酸0.6mlを加え4時間温流した。この溶液を蒸留水300mlで希釈し、炭酸バリウムで中和した後、濾過により過剰の炭酸バリウムを除去した。この濾液をカラムにかけた後、蒸発濃縮を行い、D-エチルグルコシドを得た。

20 【0018】実施例2 シス-3-ヘキセニルグルコシドの合成。

D-グルコース1重量部、シス-3-ヘキセノール6重量部、強酸性イオン交換樹脂0.2重量部を仕込み、60〜85℃で8時間反応する。反応液を冷却した後セライト濾過し、母液より過剰のシス-3-ヘキセノールを減圧下に回収する。得られた粗生成物に3倍量の水を加えた後、トルエンで洗浄し、不純物を除去する。トルエンを回収して粗製のシス-3-ヘキセニルグルコシドを得る(収率:63.5%)。

30 【0019】実施例3 ゲラニルグルコシドの合成。

ゲラニオール0.5モルとパーアセトブROMグルコース0.5モルとをエーテル100ml中で炭酸銀0.5モルの存在下に室温で、一昼夜攪拌反応する。反応終了後、濾過しエーテルを回収した後、得られたゲラニルテトラ-O-アセチルグルコシドを室温下20%ナトリウムメトキシドのメタノール・テトラヒドロフラン溶液中で2時間反応させる。反応生成物を濾過、濃縮、カラムクロマトなどの処理に供することにより、精製されたゲラニルグルコシドが得られた(収率:23%)。

40 【0020】実施例4 メンチルグルコシドの合成。

1-メントール10gとアセトブROMグルコース20gを混合し、加熱溶解せしめて、乾燥炭酸銀5gを加えて、塩化カルシウム管を付けた冷却器を取り付けて、攪拌下に1時間反応させる。生成物をエーテルで抽出し、常法により溶媒を除去して粗生成物を得る。これをエタノールで再結晶して精製された1-メンチルアセチルグルコシド15gを得た。このグルコシドを弱アルカリで常法により加水分解し、結晶化させることにより、1-メンチルグルコシドを9.75g得た(収率:49%)。



(5)

特許-02645763

9

【0021】実施例5 各種グルコシドの合成。

実施例1のエクノールの代わりにイソアミルアルコール、ウンデシルアルコール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、バニリルアルコールを用いた以外は実施例1の方法と同様にして、対応するイソアミルグルコシド、ウンデシルグルコシド、ベンジルグルコシド、シンナミルグルコシド、バニリルグルコシドを合成した。

【0022】実施例6 各種グルコシドの合成。

実施例2のシス-3-ヘキセノールの代わりに6-ノネン-1-オール、シトロネロール、テルビネオール、 $\beta$ -フェニルエチルアルコール、アニサルアルコール、オイゲノールを用いた以外は実施例2の方法と同様にして、対応する6-ノネニルグルコシド、シトロネリルグルコシド、テルビネリルグルコシド、 $\beta$ -フェニルエチルグルコシド、アニシルグルコシド、オイゲニルグルコシドをそれぞれ合成した。

【0023】実施例7 各種グルコシドの合成。

実施例3のゲラニオールの代わりにネロール、リナロール、ミルセノール、ベリルアルコール、ファルネソール、サンタロール、セドロールを用いた以外は実施例3の方法と同様にして、対応するネリルグルコシド、リナリルグルコシド、ミルセニルグルコシド、ベリルグルコシド、ファルネシルグルコシド、サンタリルグルコシド、セドリルグルコシドをそれぞれ合成した。

【0024】実施例8

実施例2で得られたシス-3-ヘキセニルグルコシドの0.5%水溶液を調製し、この水溶液を花器に300ml入れ、バラの切り花を3本生けた。一方コントロールとして、シス-3-ヘキセニルグルコシドの添加していない水を別の花器に300ml入れ、バラの切り花を3本生けた。この両方の切り花から発散される香気について、1日後、2日後、3日後、4日後、5日後、6日後における両方の切り花から発散される香気の強弱について、10人の専門パネラーにより官能テストを行った。

【0025】その結果、専門パネラーの全員がシス-3-ヘキセニルグルコシドを添加した場合の方が、バラの切り花の香気の中に強いグリーン感を有するシス-3-ヘキセノールの香気を強く感じるとした。また、シス-3-ヘキセニルグルコシドを添加したバラの切り花は6日後においても完全に鮮度を保持していたが、一方の切り花は鮮度が落ちていた。

【0026】一方、ヘッドスペース法により、6日後における切り花から発散された香気中のシス-3-ヘキセノールの含有量を分析して、それぞれを比較した。その結果、配糖体処理した切り花から放出されたシス-3-ヘキセノールの含有量は、コントロールの切り花と比較して7倍の値を示した。この結果からも明らかに配糖体処理の効果が認められた。

【0027】実施例9

10

実施例6で得られたオイゲニルグルコシドの0.5%水溶液を調製し、この水溶液を花器に300ml入れ、バラの切り花を3本生けた。一方コントロールとして、オイゲニルグルコシドの添加していない水を別の花器に300ml入れ、バラの切り花を3本生けた。この両方の切り花から発散される香気について、1日後、3日後、5日後、7日後、10日後、12日後における両方の切り花から発散される香気の強弱について、10人の専門パネラーにより官能テストを行った。

【0028】その結果、専門パネラーの全員がオイゲニルグルコシドを添加した場合の方が、バラの切り花の香気の中にオイゲノールの香気を強く感じるとした。また、オイゲニルグルコシドを添加したバラの切り花は12日後においても完全に鮮度を保持していたが、一方の切り花はすでに7日後には鮮度が落ちていた。

【0029】一方、ヘッドスペース法により、12日後における切り花から発散された香気中のオイゲノールの含有量を分析して、それぞれを比較した。その結果、配糖体処理した切り花からはコントロールの切り花には含まれないオイゲノールの揮発が認められた。この結果からも明らかに配糖体処理の効果が認められた。

【0030】実施例10

実施例3、4、5、6、7で得られた配糖体のうち、ゲラニルグルコシド、メンチルグルコシド、ベンジルグルコシド、シンナミルグルコシド、バニリルグルコシド、シトロネリルグルコシド、テルビネリルグルコシド、 $\beta$ -フェニルエチルグルコシド、リナリルグルコシド、ミルセニルグルコシド、サンタリルグルコシド、セドリルグルコシドについて、切り花をチューリップに代えた場合は実施例8と同様にパネルテストを行った。その結果、専門パネラーの全員がいずれも上記配糖体処理した切り花の方が、それぞれ相当するチューリップの切り花の香気の中に対応するアルコール類であるゲラニオール、メントール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、バニリルアルコール、シトロネロール、テルビネオール、 $\beta$ -フェニルエチルアルコール、リナロール、ミルセノール、サンタロール、セドロールの香気を強く感じるとした。また、鮮度においても優れていた。

【0031】実施例11

実施例2、4および6で得られた配糖体であるシス-3-ヘキセニルグルコシド、メンチルグルコシド、 $\beta$ -フェニルエチルグルコシドを3:3:4の割合で配合した配糖体の混合物を調製し、実施例8の方法に準じて菊の切り花についてパネルテストを行った。その結果、専門パネラーの全員が菊の切り花の葉の香気の中にシス-3-ヘキセノール、メントールおよび $\beta$ -フェニルエチルアルコールからなる調合香料の香気を強く感じるとした。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、式(1)の香料配糖体



